

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000749

International filing date: 21 January 2005 (21.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-060600  
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 3月 4日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-060600

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

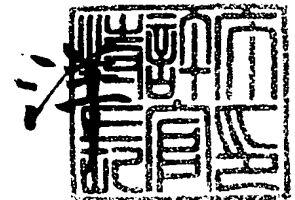
J P 2004-060600

出 願 人  
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社

2005年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	PX030516
【提出日】	平成16年 3月 4日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C08L 77/00 C08K 3/18 C08K 3/36 H01M 10/40 H01G 9/02
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県千葉市若葉区原町 7 7 8 - 2 - 3 0 3
【氏名】	中嶋 道也
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県市川市東菅野 2 - 1 5 - 2 2
【氏名】	海老根 俊裕
【特許出願人】	
【識別番号】	000002886
【氏名又は名称】	大日本インキ化学工業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100064908
【弁理士】	
【氏名又は名称】	志賀 正武
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108578
【弁理士】	
【氏名又は名称】	高橋 詔男
【選任した代理人】	
【識別番号】	100089037
【弁理士】	
【氏名又は名称】	渡邊 隆
【選任した代理人】	
【識別番号】	100101465
【弁理士】	
【氏名又は名称】	青山 正和
【選任した代理人】	
【識別番号】	100094400
【弁理士】	
【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【弁理士】	
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【弁理士】	
【氏名又は名称】	村山 靖彦
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	008707
【納付金額】	21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	9706378	

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機ポリマーと、シリカおよび金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の無機化合物との複合体と、該複合体に保持された電解液とを有し、

イオン伝導度が $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とするイオン伝導体。

【請求項2】

前記無機化合物の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下であり、前記複合体(100質量%)中の無機化合物の含有率が20～80質量%である請求項1記載のイオン伝導体。

【請求項3】

前記複合体が、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる1種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液(A)と、珪酸アルカリ、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物およびジアミンを水に溶解した水溶液(B)とを接触させることにより得られる反応生成物である請求項1または請求項2に記載のイオン伝導体。

【請求項4】

前記電解液の保持量が、複合体100質量部に対して、500～2000質量部である請求項1ないし3のいずれか一項に記載のイオン伝導体。

【請求項5】

前記複合体が、繊維径が $20 \mu\text{m}$ 以下でアスペクト比が10以上のバルブ形状を有する請求項1ないし4のいずれか一項に記載のイオン伝導体。

【請求項6】

ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる1種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液(A)と、珪酸アルカリ、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物およびジアミンを水に溶解した水溶液(B)とを接触させて、有機ポリマーと無機化合物との複合体を得る複合体合成工程と、

前記複合体に電解液を含浸させて、複合体に電解液を保持させる含浸工程とを有することを特徴とするイオン伝導体の製造方法。

【請求項7】

請求項1ないし5のいずれか一項に記載のイオン伝導体を用いた電気化学デバイス。

【書類名】明細書

【発明の名称】イオン伝導体、およびこれを用いた電気化学デバイス

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン伝導体、およびこれを用いた電気化学デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

電池や電気二重層キャパシタ（電気二重層コンデンサ）等の電極間に用いる部材として、電極間の短絡を防ぐ構造材が必要であり、かつ電解液の漏洩のおそれがない固体型の材料が開発されつつある。これらに用いる材料は、イオン伝導体としての高いイオン伝導度と、セパレーターとしての構造的な安定性や加工性の2つの機能とを、高いレベルで兼備している必要がある。こうした材料として、真性ポリマー電解質（全固体型）とポリマーゲル電解質とがある。しかしながら、これら電解質のうち、真性ポリマー電解質は、基本的にイオン伝導度が低く（室温で $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 未満）、そのため常温で使用されるポリマー電解質としてはいまだに実用化にはいたっていない。

【0003】

一方、ポリマーゲル電解質は、真性ポリマー電解質に比べると、イオン伝導度が高いという特徴を持っている。ゲル電解質の例としては、支持電解質（ $\text{LiClO}_4$ 、四級アンモニウム塩など）を極性溶媒に溶解させた電解液によって、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどの有機ポリマーを膨潤させた均一系のもの（例えば、特許文献1、2参照）、ポリオレフィン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどの有機ポリマーを多孔質体にし、多孔質体の微細孔に電解液を保持させた構造系のもの（例えば、特許文献3、4参照）や、電子伝導性を有していないポリマーからなる網状支持体に電解質を含浸させたもの（例えば、特許文献5参照）を例示することができる。

【0004】

均一系のゲル電解質は、電解液が漏洩しにくいものの、電解液の保持量が最大でも有機ポリマーの5倍程度であるため、イオン伝導度が低く、電解液単独のイオン伝導度（ $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ 以上）に及ばないという欠点があった。また、電解液保持体としての有機ポリマーと溶媒との相溶性の観点から、用いる有機ポリマーの種類によって電解液の溶媒の種類が制限を受けるという問題があった。例えば、水溶液系の電解液を用いた場合はイオン伝導度が $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 以上と高い反面、分解電圧が2V以下と小さいため高電圧下で用いることができない。一方、有機電解液は分解電圧が2V以上と高い一方、イオン伝導度は $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ オーダーと水溶液系には劣る。このように電解液の種類によって電気化学的な特性は異なるが、いずれの極性溶媒を用いる電解液に対しても適応可能な電解液保持体は存在していない。

【0005】

また、構造系のゲル電解質は、電解液が液体状態で存在しているため電解液が漏洩しやすいという問題があった。また、依然として電解液単独のイオン伝導度には及ばないという欠点があった。そのためイオン伝導度を上げるために、電解液の保持量を増やそうとすると、有機ポリマーの多孔質体の空隙率を上げる必要があるが、多孔質体の空隙率を上げるとゲル電解質の強度が低下し、セパレーターとしての機能が不十分になるという問題があった。

【0006】

また、いずれのタイプのポリマーゲル電解質とも、セパレーターとして短絡が起こり得ない構造に必要とされる、耐屈曲性、耐熱性等の膜特性と、高イオン伝導性との両立が必ずしも十分とはいえない。また、二次電池や、電気二重層キャパシタとして用いた場合には充放電の繰り返しに伴う化学的な劣化や、耐溶剤性についても高いレベルで満足できる材料は見出されていない。

【特許文献1】特開2001-351832号公報

【特許文献2】特開平11-149825号公報

【特許文献3】特表平8-509100号公報

【特許文献4】特表平9-500485号公報

【特許文献5】特開2000-11758号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

よって本発明の目的は、電解液の溶媒の種類によらずに電解液の保持量を多くでき、これによりイオン伝導度を高くすることが可能であり、保持された電解液が漏洩しにくく、電解液の溶媒の種類に制限なく電解液中の支持電解質の濃度を上げることが可能であり、しかも電子絶縁性や強度や耐熱性が高い上に加工性もあり、セパレーターとしての機能も有するイオン伝導体、およびこれを用いた電気化学デバイスを提供することにある。また、上記の特徴を有するイオン伝導体を容易に製造できる製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明のイオン伝導体は、ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機ポリマーと、シリカおよび金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の無機化合物との複合体と、該複合体に保持された電解液とを有し、イオン伝導度が $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とするものである。

【0009】

ここで、前記無機化合物の平均粒子径は $1 \mu\text{m}$ 以下であり、前記複合体（100質量%）中の無機化合物の含有率は20～80質量%であることが望ましい。

また、前記複合体は、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる1種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、珪酸アルカリ、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物およびジアミンを水に溶解した水溶液（B）とを接触させることにより得られる反応生成物であることが望ましい。

【0010】

また、前記電解液の保持量は、複合体100質量部に対して、500～2000質量部であることが望ましい。

また、前記複合体は、繊維径が $20 \mu\text{m}$ 以下でアスペクト比が10以上のバルブ形状を有することが望ましい。

【0011】

また、本発明のイオン伝導体の製造方法は、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる1種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、珪酸アルカリ、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物およびジアミンを水に溶解した水溶液（B）とを接触させて、有機ポリマーと無機化合物との複合体を得る複合体合成工程と、

前記複合体に電解液を含浸させて、複合体に電解液を保持させる含浸工程とを有することを特徴とする。

【0012】

また、本発明の電気化学デバイスは、本発明のイオン伝導体を用いたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明のイオン伝導体は、電解液の溶媒の種類によらずに電解液の保持量を多くでき、これによりイオン伝導度を高くすることが可能であり、保持された電解液が漏洩しにくく、電解液の溶媒の種類に制限なく電解液中の支持電解質の濃度を上げることが可能であり、

、しかも電子絶縁性や強度や耐熱性が高い上に加工性もあり、セパレーターとしての機能も有する。

また、本発明のイオン伝導体の製造方法によれば、このようなイオン伝導体を容易に製造することができる。

#### 【0014】

また、このようなイオン伝導体を用いた本発明の電気化学的デバイスを、例えば電池に用いた場合には大電流化が可能であることに加えて、活物質利用効率、低温動作特性等に優れる。また、電気二重層キャパシタに用いた場合には、内部抵抗が小さいことにより充放電特性や、低温動作特性等に優れる。加えて、エレクトロクロミック素子用の電解質としても用いることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

#### ＜イオン伝導体＞

本発明のイオン伝導体は、有機ポリマーと無機化合物との複合体に、電解液が保持されイオン伝導度が $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であるものである。

#### 【0016】

##### （複合体）

本発明における有機ポリマーと無機化合物との複合体とは、有機ポリマー中にサブミクロンメートルからナノメートルオーダー（すなわち平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下）の無機化合物が微粒子状ないし3次元ネットワークないしは2次元ネットワーク状に微分散した有機／無機ナノコンポジット構造を有するものである。従来技術の中にはイオン伝導体の膜強度や耐圧特性等を改良することを目的として、真性ポリマー電解質やポリマーゲル電解質にシリカやアルミナの無機微粒子を添加することを記載した従来技術（例えば特許文献2や特許文献3）も見られるが、本発明で用いる複合体は、単に有機ポリマーと無機化合物とを混ぜ合わせた混合物とは本質的に異なるものである。また、いわゆるゾルゲル法によって得られる、有機材料と無機化合物ゲルとの複合体とも本質的に異なるものである。

#### 【0017】

有機ポリマーは、ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

ポリアミドは、例えば、後述のジカルボン酸ハロゲン化物とジアミンとの重縮合によって得られるものであり、その構造は、重縮合に用いるこれらモノマーの種類によって決まる。

ポリウレタンは、例えば、後述のジクロロホルム化合物とジアミンとの重縮合によって得られるものであり、その構造は、重縮合に用いるこれらモノマーの種類によって決まる。

ポリ尿素は、例えば、後述のホスゲン系化合物とジアミンとの重縮合によって得られるものであり、その構造は、重縮合に用いるこれらモノマーの種類によって決まる。

#### 【0018】

無機化合物は、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）および金属酸化物から選ばれる少なくとも1種である。

金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化テルルなどが挙げられる。保持することができる電解液の量およびイオン伝導度の大きさの観点から、無機化合物としては、シリカまたは酸化アルミニウムが好ましい。

#### 【0019】

また、前記複合体中の無機化合物の平均粒径は $1 \mu\text{m}$ 以下であり、複合体（100質量％）中の無機化合物の含有率は、20～80質量％であることが好ましい。

無機化合物は、後述の複合体の合成方法によれば、その平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子状にすることが可能である。また、複合体中の電解質保持特性および粒子が脱落しにくい



という観点から、無機化合物の平均粒径は、好ましくは500nm以下、さらに好ましくは100nm以下である。無機化合物の含有率は、後述の複合体の合成方法によれば、無機化合物の含有率を、20～80質量%の高含有率とすることが可能である。また、複合体のイオン伝導体の機能としての電解質保持特性と、セパレーターとしての加工性や、耐屈曲性、耐熱性等の膜特性とのバランスの観点から、無機化合物の含有率は、複合体中30～70質量%であることが好ましい。通常、エクストルーダー等の混合装置を用いて有機ポリマーに無機化合物を複合化させようとした場合、無機化合物を1 $\mu$ m以下の微分散状態で、かつ20質量%以上の高含有率で均一に分散させることは、無機化合物特有の自己凝集性に起因して極めて困難である。

また、前記複合体の形状は、繊維径が20 $\mu$ m以下でアスペクト比が10以上のバルブ（屈曲微小繊維）形状であることが好ましい。

#### 【0020】

（電解液）

本発明における電解液は、支持電解質とこれを溶解させる溶媒とから構成される。

溶媒としては水系、非水系のどちらでもよく、水のほかに、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、2-エトキシエタノール、2-メトキシメタノール、イソプロピルアルコール、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ブチロニトリル、グルタロニトリル、ジメトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の極性有機溶媒を例示することができる。なお、水系の場合には、0℃以下での凝固を防止し、低温条件下であってもイオン伝導体を用いることができるようにするために、上記非水系溶媒のうち、水と相溶する溶媒を相溶させて用いることができる。

#### 【0021】

支持電解質としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過塩素酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六フッ化リン酸リチウム等のリチウム塩；塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム等のハロゲン化アルカリ金属；テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ホウフッ化アンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラn-ブチルアンモニウム等のアンモニウム塩、硫酸、塩酸、過塩素酸などの無機酸などを例示することができる。

支持電解質の濃度は、本発明のイオン伝導体の用途、要求性能に応じて適宜設定すればよく、特に限定はされない。

#### 【0022】

＜イオン伝導体の製造方法＞

本発明のイオン伝導体は、例えば、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる1種の化合物（以下、モノマーとも記す）を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、珪酸アルカリ、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物（以下、アルカリ金属含有無機化合物とも記す）およびジアミンを水に溶解した水溶液（B）とを接触させて、有機ポリマーと無機化合物との複合体を得る複合体合成工程と、前記複合体に電解液を含浸させて、複合体に電解液を保持させる含浸工程とを有する方法によって製造することができる。

#### 【0023】

（複合体合成工程）

複合体合成工程においては、例えば、常温、常圧下で10秒～数分程度の攪拌操作により、有機溶液（A）中のモノマーと水溶液（B）中のジアミンとが迅速に重縮合し、有機ポリマーが収率よく得られる。この際、珪酸アルカリなどのアルカリ金属含有無機化合物中のアルカリ金属が、モノマーとジアミンとの重縮合の際に発生するハロゲン化水素の除去剤として作用することで有機ポリマーの生成を促進する。本反応と同時に、アルカリ金

属含有無機化合物は、そのアルカリ金属成分が除去され、珪酸アルカリを用いた場合はシリカ（ガラス）へ、他の金属化合物を用いた場合はアルカリ金属以外の金属元素を有する無機化合物へと転化することで有機溶液や水に不溶化し、固体として析出する。さらにこの際、モノマーとジアミンとの重縮合による有機ポリマーの生成と、無機化合物の析出とは、どちらか一方のみが生じることはなく平行して起こるため、サブミクロンメートルからナノメートルオーダーの微粒子状ないし3次元ネットワークないしは2次元ネットワーク状の無機化合物が有機ポリマーに微分散した複合体が得られる。

#### 【0024】

有機溶液（A）中のジカルボン酸ハロゲン化物としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物；イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物；あるいは芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基などで置換した芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物などが挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0025】

有機溶液（A）中のジクロロホーメート化合物としては、例えば、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール類の水酸基を全てホスゲン化処理によりクロロホーメート化したもの；レゾルシン（1, 3-ジヒドロキシベンゼン）、ヒドロキノン（1, 4-ジヒドロキシベンゼン）、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、ビスフェノールS、ビスフェノールA、テトラメチルビフェノール等、1個または2個以上の芳香環に水酸基を2個持つ2価フェノール類の水酸基を全てホスゲン化処理によりクロロホーメート化したものが挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0026】

有機溶液（A）中のホスゲン系化合物としては、例えば、ホスゲン、ジホスゲンおよびトリホスゲンを挙げることができる。これらは単独で、または両種を組み合わせ使用することができる。

本発明においては、有機溶液（A）中のモノマーを選択することにより、複合体のマトリクスである有機ポリマーの種類を変えることができる。モノマーとしてジカルボン酸ハロゲン化物を用いた場合はポリアミドを、ジクロロホーメート化合物を用いた場合はポリウレタンを、ホスゲン系化合物を用いた場合にはポリ尿素を、水溶液（B）中のジアミンとの反応によって得ることができる。

#### 【0027】

有機溶液（A）に用いる有機溶媒としては、上記各種モノマーやジアミンとは反応せず、有機溶液（A）中の各種モノマーを溶解させるものであれば特に制限なく用いることができる。このうち水と非相溶なものとしては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類を、水と相溶するものとしては、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル等の酢酸アルキルなどを代表的な例として挙げることができる。

#### 【0028】

有機溶液（A）の有機溶媒として水と非相溶なものを用いた場合、生じる重縮合反応は有機溶液（A）と水溶液（B）との界面のみで生じる界面重縮合となる。この場合は得られる有機ポリマーの分子量を容易に高くすることができるため、繊維形状（バルブ状）の複合体が得られやすい。また、有機溶液（A）と水溶液（B）との界面で生じた複合体膜を引き上げつつ紡糸することで、強度の高い長繊維を得ることもできる。一方、有機溶液（A）の有機溶媒として水と相溶するものを用いた場合には、有機溶媒と水とが乳化した状態で重縮合が生じるため、粉体形状の複合体が容易に得られる。

いずれの有機溶媒を用いた場合でも、得られる複合体は、粉体またはバルブ状であり、

バルク形状に比べて外表面積が大きいいため、粉碎等の処理を行うことなしに電解液を容易、速やかに、かつ大量に保持させることができる。

#### 【0029】

水溶液(B)中のジアミンとしては、有機溶液(A)中の各モノマーと反応し、有機ポリマーを生成するものであれば特に制限なく用いることができる。具体的には、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタンなどの脂肪族ジアミン；m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、2,3-ジアミノナフタレンなどの芳香族ジアミン；あるいは芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、またはアルキル基などで置換した芳香族ジアミンなどが例として挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0030】

有機溶液(A)中のモノマー濃度、および水溶液(B)中のジアミン濃度は、重縮合反応が十分に進行すれば特に制限されないが、各々のモノマー同士を良好に接触させる観点から、0.01~3モル/Lの濃度範囲、特に0.05~1モル/Lが好ましい。

#### 【0031】

水溶液(B)中の珪酸アルカリとしては、JIS K 1408に記載された水ガラス1号、2号、3号などの $A_2O \cdot nSiO_2$ の組成式で表されるもの等が挙げられる。ここで、Aはアルカリ金属、nの平均値は1.8~4である。また、nの平均値が0.8~1.1である、メタ珪酸アルカリ(たとえばメタ珪酸ナトリウム1種、2種)も用いることができる。珪酸アルカリに含まれるアルカリ金属化合物が有機溶液(A)中のモノマーと水溶液(B)中のジアミンとが重縮合する際に発生する酸の除去剤として作用することで、水ガラス(珪酸アルカリ)は、モノマーとジアミンとの重縮合を促進すると同時に、極性溶媒に不溶の固体ガラス(シリカ)に転化することで複合体を構成する無機化合物の原料ともなる。

#### 【0032】

水溶液(B)中の、2種以上の金属元素を有しその金属元素の1種がアルカリ金属である、金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物(以下、アルカリ金属含有金属化合物とも記す)としては、一般式 $A_xM_yB_z$ として表すことができる化合物を挙げることができる。ここで、Aはアルカリ金属元素であり、Mはアルカリ金属以外の金属元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素であり、BはO、 $CO_3$ 、OHからなる群から選ばれる少なくとも1種の基であり、x、y、zは、A、MおよびBの結合を可能とする数である。上記一般式 $A_xM_yB_z$ で表される化合物は、水に溶解し塩基性を示すものが好ましい。アルカリ金属含有金属化合物に含まれるアルカリ金属もまた、珪酸アルカリ中のアルカリ金属化合物と同様に、重縮合の際に発生する酸の除去剤として作用することで、モノマーとジアミンとの重縮合を促進すると同時に、極性溶媒に不溶の金属化合物に転化することで複合体を構成する無機化合物の原料となる。

#### 【0033】

アルカリ金属含有金属化合物の内、上記一般式中のBがOである化合物としては、亜鉛酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、亜クロム酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、スズ酸ナトリウム、亜テルル酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム、バナジン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム等のナトリウム複合酸化物；亜鉛酸カリウム、アルミン酸カリウム、亜クロム酸カリウム、モリブデン酸カリウム、スズ酸カリウム、マンガン酸カリウム、タンタル酸カリウム、亜テルル酸カリウム、鉄酸カリウム、バナジン酸カリウム、タングステン酸カリウム、金酸カリウム、銀酸カリウム等のカリウム複合酸化物；アルミン酸リチウム、モリブデン酸リチウム、スズ酸リチウム等のリチウム複合酸化物のほか、ルビジウム複合酸化物、セシウム複合酸化物などが挙げられる。

#### 【0034】

上記一般式中のBが $CO_3$ とOHとの双方の基を含むアルカリ金属含有金属化合物とし

ては、炭酸亜鉛カリウム、炭酸ニッケルカリウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸コバルトカリウム、炭酸スズカリウム等を例示することができる

これらのアルカリ金属含有金属化合物は、水等の極性溶媒に溶解させて用いるため、水和物であってもよい。また、これらは単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。また、前述の珪酸アルカリと同時に用いてもよい。

#### 【0035】

水溶液(B)中のアルカリ金属含有無機化合物の濃度は、有機溶液(A)中のモノマー濃度および水溶液(B)中のジアミン濃度によってある程度は決定されるが、複合体の高収率を維持し、かつ重縮合時の過剰な発熱により生じうる有機溶液(A)中のモノマーと水との副反応を防止する理由より、1~200 g/Lが望ましい。

#### 【0036】

アルカリ金属含有無機化合物は、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素を中和して重縮合反応を促進させる作用も有するため、これらの配合量が少なく、生じるハロゲン化水素が重縮合反応の進行を阻害する場合には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの酸受容体を水溶液(B)に添加してもよく、上記酸受容体の溶液を合成系に後添加してもよい。

#### 【0037】

(電子絶縁性)

本発明のイオン伝導体を電池の電解質や電気二重層キャパシタのセパレーターに用いる場合、イオン伝導体は電子絶縁性を有する必要があることから、複合体の有機ポリマーおよび無機化合物に電子伝導性を有する材料を用いないことが好ましい。

無機化合物の原料として、電子伝導性を有する酸化スズを与えうるスズ酸ナトリウム、スズ酸カリウム等のスズ酸アルカリや炭酸スズカリウムを用い、かつ無機化合物を60質量%の高い割合にする場合には使用に注意を要するが、これ以外の無機化合物の原料は問題なく用いることができる。また、有機ポリマーがポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素有いづれの場合でも電子伝導性を有しないため、特に問題なく用いることができる。

#### 【0038】

電池の電解質や電気二重層キャパシタのセパレーターに特に好適なイオン伝導体の複合体の原料としては、有機溶液(A)として、脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物を水に非相溶な溶媒に溶解させた系が、水溶液(B)として、脂肪族ジアミンと珪酸アルカリまたはアルミン酸アルカリとを溶解した系を用いることができる。また、水溶液(B)中の無機化合物の原料として、亜鉛酸ナトリウム、モリブデン酸ナトリウム、亜テルル酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム等のアルカリ金属複合酸化物や、炭酸亜鉛カリウム、炭酸ジルコニウムカリウム等のアルカリ金属複合炭酸化物を用いることも本用途に好適な有機無機複合体を得ることができる。

#### 【0039】

複合体の製造に用いられる製造装置としては、有機溶液(A)と水溶液(B)とを良好に接触させることができる装置であればとくに限定されず、連続式、バッチ式のいずれの方式でも可能である。連続式の具体的な装置としては、太平洋機工株式会社製「ファインフローミルFM-15型」、同社製「スパイラルピンミキサSPM-15型」、あるいは、インダグ・マシネンバウ・ゲーエムベー(INDAG Maschinenbau GmbH)社製「ダイナミックミキサDLM/S215型」などが挙げられる。バッチ式の装置としては、有機溶液(A)と水溶液(B)との接触を良好に行わせる必要があるため、プロペラ状翼、マックスブレンド翼、ファウドラ翼等を持つような汎用の攪拌装置を用いることができる。

#### 【0040】

水溶液(B)中のジアミンとして脂肪族ジアミンを、有機溶液(A)中のモノマーとして脂肪族ジカルボン酸ハロゲン化物を用いた場合には、重縮合によって強固なゲル状物が生成する場合がある。その場合にはゲルを破砕し反応を進行させるために高い剪断力を持つミキサーを用いることが好ましく、ミキサーの例としては、オスタライザー(OSTE

R I Z E R) 社製ブレンダーなどが挙げられる。

#### 【0041】

有機溶液(A)中のモノマーと水溶液(B)中のジアミンとの重縮合反応は、例えば-10~50℃の常温付近の温度範囲で十分に進行する。したがって、有機溶液(A)と水溶液(B)とを接触させる温度は、-10~50℃の常温付近の温度範囲とされる。この際、加圧、減圧も必要としない。また、重縮合反応は、用いるモノマー種や反応装置にもよるが、通常10分以下で完結する。

#### 【0042】

(含浸工程)

こうして得られた複合体に電解液を含浸、保持させることで本発明のイオン伝導体を得ることができる。上記複合体合成工程で得られる複合体は、およそ4~7倍質量の水を主体とする極性溶媒を保持したウェットケーキの状態で見られるが、ウェットケーキ状態の複合体に電解液を含浸させ、極性溶媒を電解液に置換してもよいし、ウェットケーキ状態の複合体を一旦乾燥させ、乾燥状態の複合体に電解液を含浸させてもよい。ただし、ウェットケーキ状態の複合体を乾燥させると、有機ポリマーの極性基に由来する水素結合により、複合体が強固に固化し、複合体が電解液を吸収しにくくなって、電解液の保持量をあまり多くすることができなくなるので、ウェットケーキ状態の複合体に電解液を含浸させ、極性溶媒を電解液に置換する方法が好ましい。

#### 【0043】

複合体に電解液を含浸、保持させる方法としては、あらかじめ調製した電解液中に複合体を投入し、十分に分散させた後に濾過する方法や、電解液を複合体に流通させることで電解液を含浸させる方法、複合体を電解液中で分散させた後、元から含有している極性溶媒を留去する方法等が挙げられるがこれらに限定されない。本発明における複合体は、後述の推定機構により、電解液保持特性が極めて高いため、電解液中に複合体を投入、分散させ濾過を行うといった簡単な操作を行うのみで、5~20倍質量の電解液を保持させたウェットケーキとすることができる。また、複合体の電解液への分散も該複合体がバルブ状または粉体で見られるため、汎用のバッチ式攪拌層を用いて容易に行うことができる。

#### 【0044】

(加工特性)

複合体が繊維形状の場合は抄紙性を、粉体の場合は塗工性を有しており、複合体自身が加工性を有し、ハンドリングしやすい特徴を持っている。特に複合体が繊維形状の場合は、複合体に電解液を分散させた液を濾過することにより、引っ張り強度や、可とう性や、屈曲に対する追随性が高いウェットケーキシートを得ることができる。そのため、他の材料との複合化や混合の必要がなく、本複合体のみからなるイオン伝導体を用いてもセパレーターとしての役割を兼備させることができる。

複合体に電解液を含浸、保持させたウェットケーキを、さらに所望の形状に成形することを目的に、ウェットケーキに結合材や各種樹脂等の結着材を、必要とされる電解液保持性、電子絶縁性等を損なわない範囲で含有させてもよい。

#### 【0045】

(電解液の保持機構)

本発明のイオン伝導体は、5~20倍質量の多量の電解液を保持できるので、支持電解質を溶解させた電解液とほとんど同等なイオン伝導性を有することが可能である一方、電子的には絶縁性を保っている。

本発明のイオン伝導体における電解液保持特性は、複合体の有機ポリマーおよび無機化合物の各成分が持つ化学的特性及び形状的な因子により発現している。

#### 【0046】

複合体中の無機化合物の役割は以下の通りである。

複合体の無機化合物は、シリカ、金属酸化物であり、これらは極性溶媒との親和性が極めて高い。また、無機化合物の含有率は20~80質量%と高く、さらに無機化合物の大きさはサブミクロンメートルからナノメートルオーダー(すなわち平均粒径が1 $\mu$ m以下

）と極めて小さい。

#### 【0047】

無機化合物がサブミクロンメートルからナノメートルオーダー（すなわち平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下）であることは単位質量当たりの表面積が極めて大きい微粒子状ないし3次元ネットワークないしは2次元ネットワーク状の無機化合物が無数に複合体中に存在していることを意味する。これらの無機化合物の広い表面により極性溶媒への強い親和性が付与されることで、複合体には多量の電解液の保持特性が発現する。そのため、無機化合物の平均粒径は好ましくは $500\text{nm}$ 以下、さらに好ましくは $100\text{nm}$ 以下である。また、該複合体は無機化合物の含有率を最大で80質量%と極めて大きくできるため、無機化合物の有する上記の特性を更に一層高くできる（無機化合物による、化学吸着的電解液の保持機構）。

#### 【0048】

特に無機化合物がシリカまたは酸化アルミニウムの場合は、微粒子状の無機化合物の粒子径が約10ナノメートルと極めて微小となる上、該無機化合物の微粒子同士が一部分で連結したネットワーク構造を形成していることが、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により明らかになっている。この構造により該複合体は $50\sim 150\text{m}^2/\text{g}$ の高い比表面積（つまりは多孔質性）を有しており、さらに高い電解液保持性を持ち得る。このような構造を付与できる無機化合物の原料は前述のとおり珪酸アルカリ、アルミン酸アルカリである（物理吸着的電解液の保持機構）。

#### 【0049】

一方、電解液保持性に対する有機ポリマーの役割は次の通りである。

複合体の有機成分であるポリアミド、ポリウレタン、ポリ尿素はそれらが高い頻度で有するアミド結合、ウレタン結合、尿素結合の高極性に由来して、ポリオレフィン等にくらべ、高い極性溶媒への親和性を持つ。そのため、有機ポリマー成分も電解液保持性に寄与している（有機ポリマーによる、化学吸着的電解液の保持機構）。ただし、本機構のみでは自重100質量部に対して500質量部以上の電解液保持能力がないため、無機化合物を有しない有機ポリマー成分のみの材料を用いては、十分なイオン伝導度を持ちかつ電解液が漏洩しないイオン伝導体を作製することはできない。また、有機ポリマーがマトリクス（基材）となっていることにより、本来高極性に起因して自己凝集性が高い無機化合物を微分散状態にし、かつハンドリング可能な形状を与えている。

#### 【0050】

加えて、特に有機ポリマーが脂肪族ポリアミドの場合は、容易に分子量を高くできるので、複合体の合成時に高せん断力を加えることで、繊維径が $20\mu\text{m}$ 以下でアスペクト比が10以上のバルブ形状（屈曲微小繊維）に加工することもできる。複合体がこのようなバルブ形状を有している場合は、複合体の繊維間に水を強固に保持できるので、さらに電解液の保持特性を高めることが可能である。この構造を与えることができる有機ポリマーは、前述の通り有機溶媒（A）として脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物を水に非相溶な溶媒に溶解させた系と、水溶液（B）として脂肪族ジアミンを水に溶解させた系とを接触させた場合である。また、複合体の有機ポリマー成分が脂肪族ポリアミド以外の有機ポリマーの場合は複合体形状が粉体となるが、この場合でもブロック形状の複合体にくらべて、材料の外表面積が高いため、高い電解液保持特性、電解液吸収速度を有する（複合体形状による電解液保持性）。

#### 【0051】

このように、本発明のイオン伝導体は、上述の機構により水をはじめとした極性溶媒のほとんどを保持することができるので、電解液の極性溶媒の種類に制限がない。また、電解液中の支持電解質の濃度を上げて、電解液保持特性はあまり影響を受けない。

#### 【0052】

（耐熱性）

また、有機ポリマーと無機化合物との複合体は、無機化合物が有する、有機ポリマーへの補強効果に起因して耐熱性が高く（例えば、有機ポリマーとしてポリアミドを、無機化

合物としてシリカとから構成されシリカの含有率が60質量%である複合体は300℃以上まで物性変化を生じない)、これに極性溶媒を保持させた本発明のイオン伝導体もまた耐熱性に優れる。一方、ゾルゲル法により作製した有機無機複合体ゲルは、一般に100℃以上の高温下ではゲルの脱水反応に伴う硬化等の物性変化が生じることによりゲル状態を安定的に維持できない。

#### 【0053】

加えて、本発明における有機無機複合体は極めて高い耐溶媒性を有していることが特徴である。例えば、有機ポリマーとしてポリアミドと、無機化合物としてシリカとから構成される複合体を用いた場合には、ポリアミドを溶解するクレゾール類と、シリカを溶解する強アルカリ溶液以外の液体には極めて安定であるため、例えば、塩酸や硫酸や硝酸が溶解した強酸溶液であっても電解液として用いることができる。また、本発明のイオン伝導体を、二次電池や電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイスの部材として用いた場合、繰り返し充放電等を行っても複合体の劣化は殆どない。

#### 【0054】

本発明のイオン伝導体は前述の通り、単独で用いることができることが特徴の一つではあるが、イオン伝導体の製膜時の強度を向上させる等を目的として、結合材や各種樹脂等の結着材を、必要とされる諸特性を損なわない範囲で含有させてもよい。

#### 【0055】

##### <電池>

本発明の電気化学デバイスの一例として、各種電池を例示することができる。電池は、正極、負極、および本発明のイオン伝導体からなる電解質を備えたものである。

以下、リチウムイオン二次電池を例に、本発明の電池を説明する。

図1は、本発明の電池の一例を示す断面図である。この電池1は、負極端子(図示略)が接続された正極集電体2と、これに接触する正極3と、負極端子(図示略)が接続された負極集電体4と、これに接触する負極5と、正極3と負極5との間に挟まれた電解質6と、これらを収納する外装材7とから概略構成されるものである。

#### 【0056】

正極3の正極活物質としては、従来公知のものが用いられ、例えば、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等の遷移金属酸化物; ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子などが用いられる。

負極5の負極活物質としては、従来公知のものが用いられ、例えば、リチウムイオンを貯蔵できる炭素材料、リチウム金属、リチウム合金、導電性高分子などが用いられる。

#### 【0057】

正極集電体2および負極集電体4としては、従来公知のものが用いられ、例えば、アルミニウム等の金属、炭素材料などが用いられる。

電解質6は、本発明のイオン伝導体からなるものである。リチウムイオン二次電池の場合、イオン伝導体に保持させる電解液の支持電解質としては、過塩素酸リチウム等のリチウムイオンを含むものが用いられ、溶媒としては、プロピレンカーボネート等の非水系溶剤が用いられる。

外装材7としては、従来公知のものが用いられ、例えば、金属ケース、樹脂ケース、樹脂フィルムなどが用いられる。

#### 【0058】

##### <電気二重層キャパシタ>

本発明の電気化学デバイスの他の例として、電気二重層キャパシタを例示することができる。電気二重層キャパシタは、本発明のイオン伝導体からなるセパレーターと、セパレーターを介して対向配置された分極性電極とを備えたものである。

図2は、本発明の電気二重層キャパシタの一例を示す断面図である。この電気二重層キャパシタ10は、セパレーター11と、このセパレーター11を介して対向配置された一対の分極性電極12と、セパレーター11と分極性電極12を側面から保持するガasket 13と、分極性電極12に接する一対の集電体14とから概略構成されるものである。

### 【0059】

セバレーター11は、本発明のイオン伝導体からなるものである。電気二重層キャパシタの場合、イオン伝導体に保持させる電解液としては、従来公知のものが用いられ、例えば、硫酸を水に溶解させた水系電解液、プロピレンカーボネート等の非水系溶媒に電解質として四級アンモニウム塩を溶解させた有機系電解液が用いられる。

### 【0060】

分極性電極12としては、従来公知のものが用いられ、例えば、活性炭、または活性炭をバインダーにより固形化したものに、電解液を染み込ませたものなどが用いられる。

集電体14としては、従来公知のものが用いられ、例えば、カーボン粉末等により導電性を付与された導電性樹脂などが用いられる。

ガasket 13としては、従来公知のものが用いられ、例えば、樹脂材料のものが用いられる。

### 【実施例】

#### 【0061】

以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。特に断らない限り、「部」は「質量部」を表す。

#### 【0062】

(合成例1：シリカ／ポリアミド複合体の合成)

イオン交換水81.1部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部、水ガラス3号9.18部を加え、25℃で15分間攪拌し、均質透明な水溶液(B)を得た。室温下でこの水溶液(B)をオストライザー社製ブレンダー瓶中に仕込み、毎分10000回転で攪拌しながら、アジボイルクロライド2.49部をトルエン44.4部に溶解させた有機溶液(A)を20秒かけて滴下した。生成したゲル状物をスパチュラで砕き、さらに毎分10000回転で40秒間攪拌した。この操作で得られたバルブ状の生成物が分散した液を、直径90mmのヌッチェを用い目開き4μmのろ紙上で減圧濾過した。ヌッチェ上の生成物をメタノール100部に分散させスターラーで30分間攪拌し減圧濾過することで洗浄処理を行った。引き続き同様な洗浄操作を蒸留水100部を用いて行い減圧濾過することで、純白色のシリカ／ポリアミド複合体のウエットケーキ(ウエットケーキ(1))を得た。

#### 【0063】

(合成例2：酸化アルミニウム／ポリアミド複合体の合成)

水溶液(B)としてイオン交換水81.1部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部、アルミン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比=1.13)2.26部を入れ、室温で15分間攪拌して得られた均質透明な水溶液(B)を用いた以外は、実施例1に記載した方法と同様にして、純白色の酸化アルミニウム／ポリアミド複合体のウエットケーキ(ウエットケーキ(2))を得た。

#### 【0064】

(合成例3：酸化ジルコニウム／ポリアミド複合体の合成)

水溶液(B)としてイオン交換水38.5部に1,6-ジアミノヘキサン1.58部と炭酸ジルコニウムカリウム( $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ )3.79部を入れ、攪拌して得られた均質な水溶液(B)を用いた以外は、実施例1に記載した方法と同様にして、純白色の酸化ジルコニウム／ポリアミド複合体のウエットケーキ(ウエットケーキ(3))を得た。

#### 【0065】

(合成例4：無機化合物を含まないポリアミドの合成)

水溶液(B)として、水ガラス3号の代わりに水酸化ナトリウム1.18部を加えたものを用いた以外は、実施例1に記載した方法と同様にして、無機化合物を一切含まない淡黄色のポリアミドのウエットケーキ(ウエットケーキ(4))を得た。

#### 【0066】

(電解液の作製)



有機系極性溶媒を用いた二次電池用電解液として、溶媒であるプロピレンカーボネート 11.9 部に、支持電解質である過塩素酸リチウム 1.06 部を溶解して均一透明溶液を得た。

また、有機系極性溶媒を用いた電気二重層キャパシタ用電解液として、溶媒であるプロピレンカーボネート 11.9 部に、支持電解質であるホウフッ化テトラブチルアンモニウム 3.29 部を溶解して均一透明溶液を得た。

また、水系の電池用および電気二重層キャパシタ用電解液として、超純水 10.0 部に、濃硫酸 0.98 部を添加して均一透明溶液を得た。

以上いずれの電解液とも、各支持電解質の液体中の濃度が  $1\text{ mol/L}$  に相当する。これらの電解液を用いて電解液のみを用いた際のイオン伝導度を測定した。

#### 【0067】

＜複合体およびポリアミドの材料特性の評価＞

上記操作で得られた複合体および無機化合物を含まないポリアミドについて、以下の項目の測定、あるいは試験を行い、得られた結果を表 1 に示した。

#### 【0068】

【表 1】

	シリカ ／ポリアミド複合体	酸化アルミニウム ／ポリアミド複合体	酸化ジルコニウム ／ポリアミド複合体	ポリアミド
含有無機化合物	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	—
無機化合物 含有率(質量%)	60	40	48	0
無機化合物 粒子径(nm)	10	10	850	—
無機化合物 分散構造	3次元 ネットワーク	2次元 ネットワーク	独立粒子	—

#### 【0069】

(1) 無機化合物含有率(灰分)の測定法：

各材料に含まれる無機化合物の含有率の測定法は以下の通りである。

各材料を絶乾後に精秤(複合体質量)し、これを空气中、 $600^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成し、有機ポリマー成分を完全に焼失させ、焼成後の質量を測定し灰分質量(＝無機化合物質量)とした。下式により無機化合物含有率を算出した。

$$\text{無機化合物含有率(質量\%)} = (\text{灰分質量} / \text{複合体質量}) \times 100$$

#### 【0070】

(2) 複合体中の無機化合物種の検証(FP法)：

各材料を蒸留水に  $0.2\text{ g/dL}$  の濃度に分散させた分散液  $200\text{ g}$  を、直径  $55\text{ mm}$  のスッチェを用い目開き  $4\text{ }\mu\text{m}$  のろ紙上で減圧濾過した。得られたケーキを  $170^\circ\text{C}$ 、 $5\text{ MPa/cm}^2$  の条件で 2 分間熱プレスし、不織布を作製した。得られた不織布は柔軟性に富むものであり、無機化合物を含有するものでも、折り曲げても粒子の脱落は一切なかった。

#### 【0071】

不織布を  $3\text{ cm}$  角に切り出し、これを開口部が直径  $20\text{ mm}$  の測定用ホルダーにセットし測定用試料とした。該試料について、理化学電気工業株式会社製蛍光 X 線分析装置「ZSX100e」を用いて全元素分析を行った。得られた全元素分析の結果を用い、測定用試料の試料データ(試料形状；フィルム、化合物種；酸化物、補正成分；セルロース、実測した試料の面積当たりの質量値)を装置に与えることにより、FP法(Fundamental Parameter法；試料の均一性、表面平滑性を仮定し装置内の定数を用いて補正を行い成分の定量を行う方法)にて該複合体中の元素存在割合を算出した。FP法から算出した無機化合物量は、(1)の灰分測定法より算出した値と良い一致を示した。この値から、目的とする無機化合物(原料に水ガラスを用いた場合はシリカ、アルミン

酸ナトリウムを用いた場合は酸化アルミニウム、炭酸ジルコニウムカリウムを用いた場合は酸化ジルコニウム)が複合体中に多量に(40質量%以上)存在していることが検証できた。

#### 【0072】

また、本測定ではアルカリ金属(合成例1及び2ではナトリウム、合成例3ではカリウム)はいずれの試料とも0.03質量%以下しか検出されず、本発明におけるモノマーの重縮合および無機化合物原料からのアルカリ金属除去、および無機化合物の固体化反応が予測された反応機構のとおり行われていることが明らかとなった。

#### 【0073】

(3) 複合体中の無機化合物の粒径測定および分散状態の観察:

複合体を170℃、20MPa/cm<sup>2</sup>の条件で2時間熱プレスを行い、厚さ約1mmの複合体からなる薄片を得た。これをマイクロトームを用いて厚さ75nmの超薄切片とした。得られた切片を日本電子社製透過型電子顕微鏡「JEM-200CX」にて100000倍の倍率で観察した。無機化合物は暗色の像として、明るい有機ポリマーに微分散しているのが観察された。図3は、シリカ/ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真であり、図4は、酸化アルミニウム/ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真であり、図5は、酸化ジルコニウム/ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真である。

#### 【0074】

続いて、100個の無機化合物粒子の粒径を測定し、その平均値を無機化合物平均粒径とした。本観察においては、シリカ/ポリアミド複合体では約10nmの無機化合物(シリカ)が網目状、すなわち3次元的にネットワークを形成しポリアミド中に微分散しているのが観察された。酸化アルミニウム/ポリアミド複合体では約10nmの酸化アルミニウムが層状、すなわち2次元的にネットワークを形成しポリアミド中に微分散しているのが観察された。一方、酸化ジルコニウム/ポリアミド複合体では、850nm近辺の酸化ジルコニウム粒子の各々の粒子が独立して分散しているのが観察された。

#### 【0075】

(4) イオン伝導体の作製:

(4-1) 有機系極性溶媒を用いた電解液を含浸させたイオン伝導体の作製:

(溶媒: プロピレンカーボネート、支持電解質: 過塩素酸リチウム)

得られたウエットケーキ(1)~(4)約10gをそれぞれ、100gの超純水中で分散し、減圧濾過をする工程を3回繰り返すことにより洗浄処理を行い、超純水を有するウエットケーキを約10g得た。該ウエットケーキにプロピレンカーボネート100gを加え、攪拌しつつ、120℃で減圧処理を2時間行い、ウエットケーキ中の水のみを除去した。得られたバルブが分散したプロピレンカーボネートを、5分間、0.02MPaで減圧濾過することで、プロピレンカーボネートのみを液体成分として有するウエットケーキ(1a)~(4a)をそれぞれ約10g得た。

該ウエットケーキを質量測定後(湿潤質量)、280℃で2時間減圧乾燥させてプロピレンカーボネートを除き、質量を測定した(乾燥質量)。これらの数値より、ウエットケーキ(1a)~(4a)のプロピレンカーボネート保有量が得られる。また、固形分率を下式により算出した。

$$\text{固形分率(質量\%)} = (\text{乾燥質量} / \text{湿潤質量}) \times 100$$

#### 【0076】

得られたプロピレンカーボネート保有量とさらに加えるプロピレンカーボネートとを合わせた量を全プロピレンカーボネートとして計算して、支持電解質としての過塩素酸リチウム濃度が1mol/Lになるようにプロピレンカーボネートと過塩素酸リチウムとを加えた。これを攪拌することで分散、溶解させた後、0.02MPaで減圧濾過を約3分間行い、厚みが300μmになるように調整することにより、1mol/Lの支持電解質を含有した有機溶媒系電解液を含浸させたウエットケーキシート(1b)~(4b)を得た。得られたウエットケーキは、均一で穴等の欠損がなく、強度に富むものであった。また、ウエットケーキシートからは電解液の漏洩は一切認められなかった。また、今回用いた

いずれの有機無機複合体とも、耐有機溶媒性にすぐれるため本工程中に複合体の劣化等は一切生じなかった。しかしながら、0.02 MPaで減圧濾過を30秒分間のみ行い、固形分100質量部に対するプロピレンカーボネートベースの電解液含有量を900質量部以上にしたウェットケーキシートでは、ウェットケーキシート(1b)～(3b)では電解液の漏洩は見られなかったものの、無機成分を含まないウェットケーキシート(4b)では、シートを構成するバルブ間より電解液漏洩が見られた。

#### 【0077】

(4-2) 有機系極性溶媒を用いた電解液を含浸させたイオン伝導体の作製:

(溶媒: プロピレンカーボネート、支持電解質: ホウフッ化テトラブチルアンモニウム)

支持電解質がホウフッ化テトラブチルアンモニウムであること以外は(4-1)と同様な方法で、1 mol/Lの支持電解質を含有した有機溶媒系電解液を含浸させたウェットケーキシートを得た。この電解液を含有したウェットケーキシートもまた、電解液保持特性に優れ電解液の漏洩が無く、均一で、かつ強度に富むものであった。

#### 【0078】

(4-3) 水系電解液を含浸させたイオン伝導体の作製:

(溶媒: 超純水、支持電解質: 硫酸)

(4-1)と同様な超純水での洗浄処理を行った後、得られたウェットケーキを150℃で2時間乾燥させ、(4-1)と同様な方法で、ウェットケーキの超純水の保持量および固形分率を算出した。

得られた超純水保有量とさらに加える超純水とを合わせた量を全超純水量として計算して、硫酸の液体中の濃度が1 mol/Lになるように加えた。これ以外は(4-1)と同様な方法で、1 mol/Lの硫酸を含有した水系電解液を含浸させた、電解液保持特性に優れ電解液の漏洩が無く、均一で、かつ強度に優れたウェットケーキシートを得た。今回用いたいずれの有機無機複合体とも、耐酸性に優れるため本工程中に複合体の劣化等は一切生じなかった。

しかしながら、0.02 MPaで減圧濾過を30秒分間のみ行い、固形分100質量部に対する超純水ベースの電解液含有量を1000質量部以上にしたウェットケーキシートでは、ウェットケーキシート(1b)～(3b)では電解液の漏洩は見られなかったものの、無機成分を含まないウェットケーキシート(4b)では、シートを構成するバルブ間より電解液漏洩が見られた。

#### 【0079】

(5) 複合体質量に対する電解液保持量の測定:

(4-1)および(4-2)と同一の操作を行い、それぞれの得られたウェットケーキシート(ウェットケーキシート(1b)および(2b))の質量測定後(ケーキ質量)、ケーキ質量の15倍のプロピレンカーボネートを加え、常温下30分間の分散洗浄、減圧濾過を3回繰り返すことで、支持電解質を除去し、プロピレンカーボネートのみに置換したプロピレンカーボネートのみを有するウェットケーキを得た。このウェットケーキを280℃で2時間減圧乾燥させ、質量を測定した(乾燥質量)。これらの数値より、複合体(またはポリアミド)100質量部に対する電解液の保持量(電解液保持量)を下式により算出した。

$$\text{電解液保持量(質量部)} = \{ (\text{ケーキ質量} - \text{乾燥質量}) / \text{乾燥質量} \} \times 100$$

#### 【0080】

また、(4-3)と同一の操作を行い、得られたウェットケーキシート(ウェットケーキシート(3b))の支持電解質(硫酸)の除去操作を超純水を用いて行い超純水に置換し、洗浄後ケーキの乾燥を150℃で2時間乾燥処理を行った以外は上記と同一の方法により、電解液保持量を算出した。

#### 【0081】

(6) イオン伝導度の測定:

各イオン伝導体の25℃におけるイオン伝導度を、東陽テクニカ製インピーダンスアナライザー1260型、液体測定用サンプルホルダー用いて交流インピーダンス法により測

定した。また、各種液体電解液のイオン伝導度も同様に測定を行った。

#### 【0082】

##### (実施例1)

合成例1で得られたシリカ／ポリアミド複合体であるウエットケーキ(1)を用いて、(4-1)、(4-2)および(4-3)に記載の方法で各種電解液を保持させたウエットケーキシートを得た。得られたウエットケーキシートのイオン伝導度を上記の方法で測定した。また、各ウエットケーキシートに保持される電解液含有量を、複合体100質量部に対する電解液含有量として測定した。

#### 【0083】

##### (実施例2)

合成例2で得られた酸化アルミニウム／ポリアミド複合体であるウエットケーキ(2)を用いて、(4-1)、(4-2)および(4-3)に記載の方法で各種電解液を保持させたウエットケーキシートを得た。得られたウエットケーキシートのイオン伝導度を上記の方法で測定した。また、各ウエットケーキシートに保持される電解液含有量を、複合体100質量部に対する電解液含有量として測定した。

#### 【0084】

##### (実施例3)

合成例3で得られた酸化ジルコニウム／ポリアミド複合体であるウエットケーキ(3)を用いて、(4-1)、(4-2)および(4-3)に記載の方法で各種電解液を保持させたウエットケーキシートを得た。得られたウエットケーキシートのイオン伝導度を上記の方法で測定した。また、各ウエットケーキシートに保持される電解液含有量を、複合体100質量部に対する電解液含有量として測定した。

#### 【0085】

##### (比較例1)

合成例4で得られた無機化合物を有しないポリアミドであるウエットケーキ(4)を用いて、(4-1)、(4-2)および(4-3)に記載の方法で各種電解液を保持させたウエットケーキシートを得た。得られたウエットケーキシートのイオン伝導度を上記の方法で測定した。また、各ウエットケーキシートに保持される電解液含有量を、複合体100質量部に対する電解液含有量として測定した。

#### 【0086】

以上実施例1～3と比較例1の結果を表2に示した。

#### 【0087】

【表 2】

	電解液種類 溶媒／支持電解質	プロピレンカーボネート ／過塩素酸リチウム	プロピレンカーボネート ／ヘフッ化テトラフル アンモニウム	超純水／硫酸
実施例1	イオン伝導度 (S/cm)	$3.0 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-1}$
無機化合物 SiO <sub>2</sub>	複合体100質量部 に対する電解液 含有量(質量部)	1030	940	1230
実施例2	イオン伝導度 (S/cm)	$2.4 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-1}$
無機化合物 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	複合体100質量部 に対する電解液 含有量(質量部)	820	780	1010
実施例3	イオン伝導度 (S/cm)	$2.2 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$9.8 \times 10^{-2}$
無機化合物 ZrO <sub>2</sub>	複合体100質量部 に対する電解液 含有量(質量部)	770	710	930
比較例1	イオン伝導度 (S/cm)	$4.2 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-3}$
無機化合物 無し	ポリマー100質量部 に対する電解液 含有量(質量部)	260	220	320
電解液のみを用いた際の イオン伝導度(S/cm)		$4.8 \times 10^{-3}$	$3.9 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-1}$

## 【0088】

## (比較例2)

均一系のポリマーゲル電解質に相当する比較例として特開平11-149825号公報中の実施例2の方法に従って、以下の方法でゲル電解質を作製した。ポリフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、4フッ化エチレンが各々60：15：25のモル%よりなるポリマーに、該ポリマーの25質量%のシリカ充填材を混合した材料を2-ブタノンに溶解して、200 $\mu$ m厚のフィルムをアプリケーションによる塗工法によって得た。得られたフィルムを、プロピレンカーボネートに1mol/LのLiPF<sub>4</sub>（支持電解質）が溶解した電解液中に室温下で2時間浸漬させることにより、ゴム状共重合体100質量部に対して電解液を80質量部含有するゲル電解質フィルムが得られた。得られたフィルムのイオン伝導度を(6)の方法に従って測定したところ、 $6.5 \times 10^{-4}$  S/cmであった。電解液含有量を高めることを目的として浸漬時間を6時間に延長したが、電解液含有量およびイオン伝導度に大きな変化はなかった。

## 【0089】

## (比較例3)

構造系のポリマーゲル電解質に相当する比較例として、特表平8-509100号公報中の実施例1の方法に準じて、以下の方法でゲル電解質を作製した。テトラヒドロフラン（THF）溶液9部にポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体1.5部溶解したポリマー溶液に、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの質量比1：1の混合溶液に1mol/LのLiPF<sub>4</sub>（支持電解質）が溶解した電解液1.5gを導入した。これを60℃で加温しつつ30分間攪拌し、ポリマー溶液に電解液を溶解させつつTHFを除去することで、THFが除去されたことによる微小な空隙に電解液を有するゲル電解質を得た。該電解質の100 $\mu$ m厚のフィルムをアプリケーションによる塗工法によって得た。得られたフィルムのイオン伝導度を(6)の方法に従って測定したとこ

ろ、 $3.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、本比較例のポリマー100部に対する電解液含有量は100部に相当した。本比較例の電解液の含有量ポリマー溶液に対する、電解液の量を増加させようと試みたところ、電解液の含有量が120部以上では、フィルムより電解液が漏洩して保持することができなかった。

#### 【0090】

以上比較例2および比較例3の結果と、実施例1のプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウム電解液を用いた際の結果を表3に示した。

#### 【0091】

【表3】

実施例1	イオン伝導度 (S/cm)	$3.0 \times 10^{-3}$
	複合体100質量部 に対する電解液 含有量(質量部)	1030
比較例2	イオン伝導度 (S/cm)	$6.5 \times 10^{-4}$
	ポリマー100質量部 に対する電解液 含有量(質量部)	80
比較例3	イオン伝導度 (S/cm)	$3.7 \times 10^{-4}$
	ポリマー100質量部 に対する電解液 含有量(質量部)	100

#### 【0092】

以上実施例1～3に見られるように、本発明のイオン伝導体は、電解液の溶媒や支持電解質の種類に係わらず、電解液を漏洩させることなく、複合体100質量部に対して700質量部以上の多量の電解液を保持することができた。そのため、電解液のみのイオン伝導率に近い非常に高いイオン伝導率を有した。また、本発明のイオン伝導体はシート形状への加工も容易であった。一方、比較例1では、ポリマーが無機化合物を有していないことにより電解液保持量が低く、イオン伝導率も各実施例よりも劣った。加えて無機化合物の有機化合物に対する補強効果を有していないことにおいて実施例1～3に劣り、イオン伝導度と耐熱性、シート強度を両立させることができなかった。また、比較例2および比較例3もポリマー質量に対して保持できる電解液の量が少ないため、イオン伝導度を $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上にすることができなかった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0093】

本発明のイオン伝導体は、電解液の保持量を多くでき、これによりイオン伝導度を高くすることが可能であり、保持された電解液が漏洩しにくく、電解液の溶媒の種類に制限がなく、電解液中の支持電解質の濃度を上げることが可能であり、しかも強度、耐熱性が高くセパレーターとしての機能も有する。したがって、本発明のイオン伝導体は、電池の電解質、電気二重層キャパシタのセパレーター、エレクトロクロミック素子の電解質等の電気化学デバイスとして好適に用いられる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0094】

【図1】本発明の電気化学デバイスである電池の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の電気化学デバイスである電気二重層キャパシタの一例を示す断面図である。

【図3】シリカ／ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図4】酸化アルミニウム／ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真である。

【図5】酸化ジルコニウム／ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

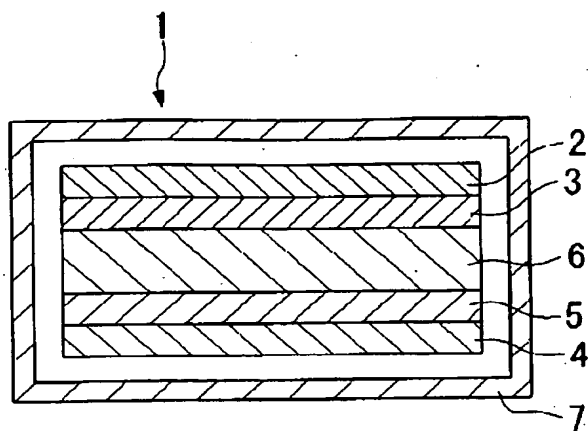
【0095】

1 電池（電気化学デバイス）

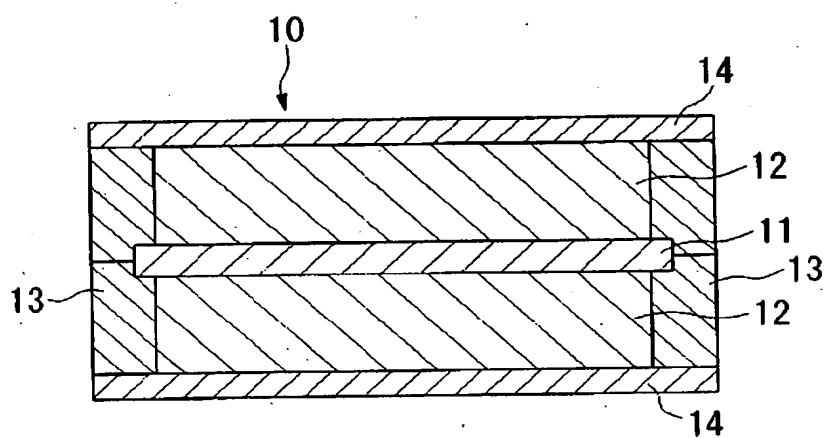
10 電気二重層キャパシタ（電気化学デバイス）

【書類名】 図面

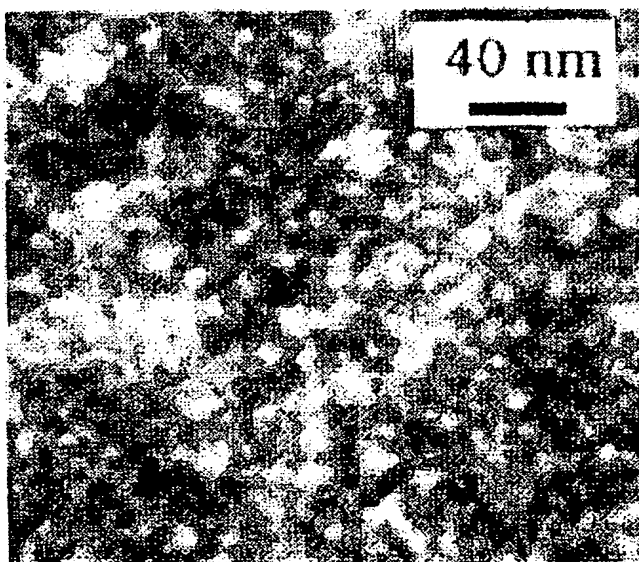
【図 1】



【図 2】

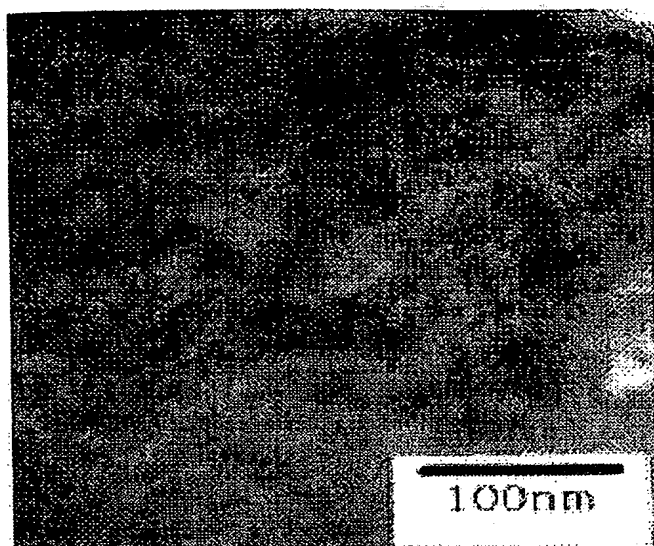


【図 3】





【図 4】



【図 5】

